

1. ТЕХНИКА ПНЕВМАТИЧЕСКОГО РАСПЫЛЕНИЯ

В этом пункте приводятся описание физического распыления и те позиции, на основании которых конструируют блоки оборудования, необходимого для осуществления пневматической распылительной техники.

1.1. Теория процесса распыления

В химической промышленности довольно широко распространено применение распылительных процессов. Однако подробная теория этого простого процесса диспергирования до настоящего времени еще не разработана, это видно и по тому, что для описания хорошо определенных систем (например, конкретное распылительное оборудование) имеются в распоряжении лишь эмпирические формулы, которые только приблизительно отражают сущность физического процесса распыления. В нижеследующем излагаются некоторые теоретические и практические вопросы распыления, без требования точности, — опираясь в первую очередь на работу Й. Турба и Й. Немец [1.1.1.].

Целью (косвенной или прямой) применения распыления почти во всех случаях является то, чтобы путем образования капель жидкости, подлежащей распылению в какой-то среде (газообразной или жидкой), поверхность соприкосновения двух фаз увеличивалась. Данное увеличение поверхности, как неизбежный спутник распыления, может служить основой теоретического исследования распыления.

В случае распыления определенного флюида (газообразное или жидкое вещество) степень распределения капель по размерам в первом приближении определяется величиной энергии распыления и способом сообщения энергии. Для достижения желательного размера капли, зная величину поверхностного натяжения, просто можно рассчитать минимальную потребность энергии распыления. В случае конкретного расчета указанные теоретические данные, к сожалению, непригодны, т.к. действительный расход энергии во много раз больше. По величинам действительного расхода и минимальной потребности энергии можно вычислить коэффициент полезного действия данного распылителя. В нижеследующем излагается, каким образом составляется относительная потребность энергии различных распылительных процессов при выполнении определенного процесса распыления.

Если разные процессы распыления необходимо различать по способу сообщения энергии, то необходимо иметь в виду, что сообщаемая энергия может быть: механическая, электрическая, тепловая или любое сочетание этих видов энергии. (Примером последних могут служить известные и менее известные методы распыления металлов).

Если вопрос ограничивают сообщением энергии механическим путем, то сталкиваются с многочисленными, испытанными техническими решениями.

Попытаемся разобраться на основе классической теоретической модели в многообразности различного распылительного оборудования, созданного в течение десятилетий.

Распыление, как процесс диспергирования наиболее просто можно представить таким образом, что струя жидкости, вытекающая через узкое отверстие диаметром d_0 , расщепляется на капли. Данное т.н. расщепление струи впервые было изучено Рейлихом в случае невязкой жидкости с маленькой скоростью течения. (Математическая формулировка расщепления струи вязкой жидкости принадлежит Веберу).

При очень медленном ламинарном течении струя жидкости обычно расщепляется по каплям, скручиваясь под действием поверхностного натяжения и разрушается только под действием какой-то внешней силы.

Однако в случае турбулентного течения, бесконечно малые объемы жидкости могут смещаться и в направлении, отличающемся от направления течения, а это вихревое движение может разорвать струю, выходящую из капилляра. В случае ламинарного течения образуются обычно капли с диаметром больше d_0 , а при турбулентном течении более мелкие за счет кинетической энергии течения.

Средний размер капель, (\bar{x}) , кроме d_0 принципиально зависит от вязкости жидкости (μ), плотности (ρ), поверхностного натяжения (σ) и линейной скорости (v):

$$\bar{x} = \bar{x} / d_0 \cdot \mu \cdot \rho \cdot \sigma \cdot v /$$

Согласно практической зависимости:

$$\bar{x} = k \cdot d_0^a \cdot Re^{-b}$$

где k , a , и b положительные экспериментально определяемые величины,

$$Re = d_0 \rho \cdot v / \mu : \text{число Рейнольдса.}$$

В случае турбулентного течения $a \approx 1$.

Следовательно, указанные выше параметры являются важнейшими, определяющими размер капель, образующихся при распылении.

Принцип действия первых т.н. жидкостных распылителей (основанных на давлении жидкости) аналогичен действию вышеописанной модели: в т.н. распылительной головке, под высоким давлением, через узкое отверстие выдавливается распыляемая жидкость. Вследствие турбулентного течения, элементарные частицы (капли) жидкостной струи, удалившись из распылительной головки, рассыпаются по разным направлениям.

Со времени внедрения жидкостных распылителей появились многочисленные принципиальные варианты и технические решения (распылительная головка).

В жидкостных распылителях расщепление струи усиливается под действием силы приблизительно перпендикулярной направлению струи. Без приложения особой энергии, такие силы возникают в распылителе, если струя перед вы-

ходом ударяется о стенке. Это характерно для метода вращающейся камеры.

В распылительной головке с желобчатым стержнем струю отклоняют различными желобами.

Согласно практическим опытам, указанные два типа /жидкостных распылителей/ обеспечивают средний диаметр капель по нижеследующему:

$$\bar{x} = k \cdot d_o^{1,5} \cdot w^{-0,5} \cdot 10^{-6} \cdot 0,6 \cdot 10^{-1}$$

где w : скорость потока жидкости /объемная скорость/.

Эффективность распыления может повышаться и путем разветвления потока жидкости в распылительной головке.

Перед выходом разветвления направляют друг друга под соответствующим углом.

Аналогичный принцип используют в пневматических распылителях, в которых в струю жидкости с относительно небольшой скоростью потока вдувают сжатый газ (скорость потока газа на порядок больше жидкости). Фотографическим методом доказали, что повышенное распылительное действие осуществляется благодаря тому, что газ с большой скоростью потока образует пузырьки из жидкостных капель, затем эти пузырьки при выходе разрываются на мелкие брызги. В этом случае способ сообщения энергии уже иной, поскольку энергия распыления вырабатывается не потоком жидкости, а потоком газа.

Необходимо отметить, что согласно теоретическим предположениям и практическим опытам, для получения одинакового среднего размера капель, в случае пневматического распыления, необходимо, примерно, шестикратное количество энергии, чем в случае жидкостного распыления.

Предполагаемый диаметр капли можно оценить по нижеследующей практической зависимости:

$$\bar{x} = k \cdot d_0^{0,4} \cdot \sqrt{wg} - w^{-0,16}$$

где wg : скорость потока газа (объемная скорость).

Сжатием, как способом сообщения механической энергии в полной мере можно пренебречь в случае применения распылителя с вращающимся диском. Медленно текущая жидкостная струя, направленная в середину диска, может ускоряться в радиальном направлении. В плоскости диска (или возможно вдоль желобов) образуется много струй с маленькими диаметрами или тонкая жидкостная пленка, которая, за счет кинетической энергии, на крае диска разрывается на капли. Потребность в энергии этого метода седьмая часть потребности жидкостного распыления, следовательно, лишь сороковая часть потребности энергии пневматического распыления. Для среднего диаметра образующихся капель действительна нижеследующая практическая зависимость:

$$\bar{x} \approx k \cdot \sqrt{w} \cdot \mu \cdot G^a \cdot N \cdot r \cdot g^{-b}$$

где N — число оборотов, r — радиус диска. Известно много

вариантов данной зависимости, отличающихся показателями сомножителей. Показатель числителя $\underline{a} \approx 0,2$, знаменатель $\underline{b} \approx 1$.

Специфическим вариантом распылителей с вращающимся диском можно считать распылители с вращающейся щеткой.

Среди методов распыления с иным способом сообщения энергии, упомянем электромагнитное распыление, согласно которому струи жидкости или расплава, проводящие электричество в электромагнитном поле, разрываются на капли под действием сил Лоренца. Для целей распыления металлов разработаны и другие методы, основанные на другом принципе (например, электрическая эрозия).

Примером сообщения сложной энергии служит рассеивание металла в этом случае пневматическим путем распыляют расплавленный под влиянием электрической энергии металл /т.е. расплав металла/.

1.2. Осуществление распыления

Необходимое для осуществления процессов распыления оборудование и его описание приводятся в нижеследующих пунктах.

1.2.1. Распылительные головки

Распылительные головки могут быть щелевые с параллельным расположением щелей (рис. I.1.1.) или с concentрическим расположением щелей (рис. I.1.2.) в виде кон-

центрических круглых колец.

Ширина щели у обоих типов может быть установленной заранее (рис. I.1.2.) или регулируемой (рис. I.1.3.).

Производительность распылителей определяется геометрическими данными щели при рабочем давлении и в случае одинакового материала.

В соответствии с областью применения, распылительные головки могут выпускаться в двух исполнениях в зависимости от направления распыления, а именно: направление распыления совпадает со средней осью распылительной головки или перпендикулярно к средней оси (рис. I.1.3.). Для выполнения химических заданий применяют обычно осевые распылительные головки (рис. I.1.4.).

При производстве распылительных головок необходимо иметь в виду и число жидких компонентов (или расплавов), подлежащих одновременному распылению. В зависимости от цели распыления, головки выполняются для распыления двух (рис. I.1.2.), трех (рис. I.1.5.) или четырех компонентов. Если необходимо избегать соприкосновения распыляемых компонентов в самой распылительной головке, то можно применять головки с отделенными друг от друга пространствами. В этом случае компоненты подводятся к распылительной щели в отдельности (рис. I.1.6.). Распыление может проводиться и таким образом, что все

компоненты распыляются отдельными распылителями (рис. Т.1.7.). Распылителям принадлежит соответствующее количество соединительных патрубков, служащих для ввода распыляемого вещества и распылительной среды.

Конструкционный материал распылительной головки приспособляется к химическим свойствам диспергируемых веществ. Конструкционным материалом может быть: стекло (рис. Т.1.2.), металл (рис. Т.1.3.) или сочетание стекла и металла (рис. Т.1.8.). Кроме вышеприведенных в качестве конструкционного материала можно применять: керамику, кварц, корунд и пластмассу.

Для распыления расплавов необходимы обогреваемые распылительные головки (рис. Т.1.9.). Конструкционным материалом таких головок служит обычно металл, керамика, кварц. Обогреваемые распылительные головки первичную роль играют, особенно, при распылении металлов. Любой из приведенных выше типов может изготавливаться и в обогреваемом исполнении.

Важнейшим требованием, предъявляемым к распылительным головкам, является точная обделка потому, что лишь таким образом обеспечивается равномерное диспергирование.

1.2.2. Распылительная среда для пневматического распыления

При описании принципа пневматического распыления было указано, что в случае такого метода энергию, необходимую

для распыления, следует сообщать системе путем сжатия распылительной среды. Распылительная среда может подбираться по-разному, согласно выполняемому процессу. Таким образом распылительная среда может быть инертной, служащей только для диспергирования, но может быть и самим компонентом реакции. Подбор распыляющей среды во всех случаях зависит от конкретного задания.

1.2.3. Реактор для процессов распыления

Какой-либо вид из описанных в пункте 1.2.1. распылительных головок можно присоединить, в зависимости от осуществляемого процесса, к подходящему реактору. Реактор обеспечивает, желаемое превращение в дисперсной системе. Соответственно этому следует подбирать форму и размеры, а также конструкционный материал. К реактору необходимо присоединить пригодный для получения продукта элемент оборудования /сборник, отстойник, сепаратор, возможно, центрифуга и т.д./.

Реактор может иметь форму трубки (рис. I.1.10.), цилиндра, шарика и т.д. с различной длиной и диаметром, может изготавливаться из стекла или из другого технического материала.

В случае медленных процессов в интересах увеличения времени пребывания реактор снабжается насадкой /кольцо Рашига, стеклоткань и т.д./. Для обеспечения хорошей теплопередачи реактор может быть изготовлен с двойной

стенкой или можно разместить в нем обеспечивающий теплопередачу охлаждающий или нагревающий пучок труб. Необходимо отметить, что при определенных процессах теплопередачу можно обеспечить и с помощью дисперсной среды соответственно выбранного количества и качества.

1.2.4. Дополнительные блоки для осуществления пневматического распыления

Соответствующее диспергирование может осуществляться в том случае, если дозировка распыляемого вещества (или веществ), а также распыляющей среды непрерывная и регулируемая.

Дозировка распыляющего газа может осуществляться с применением любой из известных газодозирующих систем. Необходимое давление, в случае данных распылителей обычно небольшое (0,1- атм), обеспечивается стабилизирующим редуктором, а скорость потока газа измеряется с помощью дифференциального манометра или ротаметра.

Дозировка распыляемых веществ может осуществляться с помощью различных дозаторов жидкости (рис.Т.1.11.). Скорости дозировки должны быть постоянными в пределах допустимой ошибки, независимо от давления, создающегося в системе, и от всасывающего эффекта, возникающего в некоторых случаях в распылительной головке. Жидкость во всех случаях дозируется под избыточным

давлением для того, чтобы колебанием давления реакционного пространства можно было пренебречь по сравнению с давлением дозировки. Конструкционный материал дозатора подбирается также в соответствии с целью и, по необходимости, дозатор снабжается нагревом (например, в случае дозировки расплава).

2. ПРИМЕНЕНИЕ ПНЕВМАТИЧЕСКОГО РАСПЫЛЕНИЯ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Пневматическое распыление может применяться для получения таких дисперсных систем [1.2.1], в которых диспергируемой фазой является жидкость, а дисперсной средой газ или также жидкость. Увеличение поверхности соприкосновения разнородных фаз является преимущественным во всех случаях, когда скорость одного физического процесса или химического преобразования определяется скоростью передачи одного (возможно нескольких) компонента или последняя влияет на неё через поверхность раздела фаз. В большинстве случаев, благодаря распылительной технике, создается потенциальная возможность преобразования физических процессов или химических реакций в непрерывные процессы.

В нижеследующем приводятся короткие описания некоторых более важных процессов [1.2.2., 1.2.3., 1.2.4.]

2.1. Применение пневматического распыления для выполнения физических процессов

2.1.1. Эмульгирование

Из двух несмешивающихся или частично смешивающихся жидкостей с помощью какого-либо инертного газа и распылительной головки, пригодной для диспергирования

трех компонентов возможно получение эмульсии с весьма тонким размером частиц /в качестве инертного газа можно применять: воздух, азот, двуокись углерода, благородный газ и т.д./. Если одна из жидкостей обладает значительной упругостью пара, то диспергирование можно выполнить и путем распыления ее паром.

2.1.2. Получение суспензии

Суспендируемое вещество распыляется в виде расплава с другим /или в другой/ компонентом /или в компонент/, имеющим соответствующую температуру. Путем охлаждения, полученной дисперсной системы образуется суспензия.

Суспензия получается также в случае распыления компонентов реакции, в результате которой образуется осадок. Данный метод может применяться для производства основного материала некоторых катализаторов или оксидных керамик, поскольку таким образом возможно получение осадка с воспроизводимыми физическими свойствами и химическим составом.

2.1.3. Получение металлических опилок

Из металлов с температурой плавления ниже 800 °С можно получать опилки с размерами частиц от 10 до 100 мкм. Металлические опилки могут применяться в качестве катализатора, пигмента или для получения металлоорганических соединений.

Металлические опилки получают следующим образом: расплавленный металл распыляется каким-нибудь инертным газом (который одновременно защищает его от окисления), затем образующийся металлический туман или дым отвердевает в охлажденной инертной жидкости. Распыление, выполненное с применением защищающего газа может применяться, преимущественно, для получения металлических опилок с пирофорными свойствами.

2.1.4. Жидкостная экстракция

Распылительная техника может применяться, преимущественно, для осуществления процесса жидкостной экстракции. При проведении, известных до настоящего времени процессов экстракции, одну жидкость (обычно растворитель) подвергали диспергированию в другой жидкости (обычно в экстрагируемой фазе), а в данном случае обе жидкости взаимно равномерно диспернируются одна в другой и в примененном инертном газе. Это двойное диспергирование значительно ускоряет установление равновесия распределения между двумя жидкостными фазами. При неизменных скоростях экстрагируемого раствора и растворителя, путем изменения давления (скорости) распыляющего газа, легко может изменяться степень диспергирования и может устанавливаться ее предельное значение, при котором эмульсия еще делима. "Разбивке" дисперсной системы способствует размещенная

в аппарате насадка, на которой конденсирующиеся капли, которые стекая вниз, образуют пленку и аггломерируются, затем по удельным весам разделяются в отстойнике. Распылительная техника экстракции особенно выгодно может применяться для извлечения чувствительных, например, склонных к окислению веществ так, как соответствующим выбором распылительного газа данный процесс может проводиться в защитной атмосфере. В случае необходимости процесс является повторимым (многоступенчатая экстракция) при этом в последовательно соединенных блоках основной раствор и сольвент могут перемещаться вместе в направлении потока или в противотоке.

2.1.5. Применение пневматического распыления в процессах частичного и полного выпаривания

Пневматическое распыление широко применяется в промышленности для выполнения процессов выпарки и сушки. Этим методом возможно осуществление частичного или полного выпаривания растворов, суспензий, эмульсий, соответствующих концентраций непрерывно, быстро и бережно. Данный метод особую роль играет при сушке чувствительных к температуре веществ. После установки пневматической распылительной головки на известных сушильных устройствах и при соответствующем подборе длины седиментационного пути, температуры и давления,

можно достичь желаемой степени выпаривания.

Частичное выпаривание

В случае растворителя, имеющего высокую упругость пара и низкую температуру кипения, возможно осуществление бережного выпаривания таким образом, что распыление производится при помощи газа, пригодного для удаления растворителя, в аппарате с пониженным давлением, содержащем занавесы из стеклоткани, а конденсирующийся пар стекает с них в виде жидкостной пленки. Распылительный газ как будто "вентилирует" раствор и насыщаясь растворителем выходит из аппарата, а остающийся в аппарате раствор становится концентрированным. Растворитель, унесенный распылительным газом извлекается путем конденсации в холодильнике или адсорбционным методом. В некоторых случаях целью частичного выпаривания является, кристаллизация растворенного вещества из концентрированного раствора более легким путем.

Полное выпаривание

Кроме применения пневматических распылителей для проведения частичного выпаривания, их можно применять для выполнения полной сушки, в случае соответствующим образом рассчитанного аппарата. Большим преимуществом пневматических распылителей является то, что изменением

давления, несмотря на разную вязкость, имеется возможность регулировать размер капель. Распылительные головки могут быть установлены в сушильные устройства соответствующих размеров. Работа этих устройств аналогична работе выпарительных аппаратов, для частичного выпаривания, они отличаются только размерами. Совершенно сухое вещество может получиться лишь при наличии большого седиментационного расстояния, довольно большого количества высушивающей среды и при температуре ниже температуры кипения растворителя. Удаляющиеся пары растворителя могут быть извлечены конденсацией, путем охлаждения.

2.2. Применение пневматического распыления для выполнения химических реакций

При помощи пневматического распыления возможно осуществление многочисленных гетерофазных химических реакций. В случае нижеследующих двух главных типов можно ожидать результата, именно в случае реакций, протекающих:

- а.) между жидкими компонентами реакции или
- б.) на поверхности раздела жидкого и газообразного компонентов.

Аналогично определениям жидкостной экстракции легко можно понять чрезвычайное преимущество, вытекающее из взаимного диспергирования жидких реакционных компо-

нентов. Это возникает не только вследствие увеличения поверхности соприкосновения, но также вследствие сокращения диффузионного расстояния до границы раздела, благодаря уменьшению размера капли. Данный процесс пригоден для выполнения реакций между чистыми жидкими компонентами, а также между растворами. Имеется возможность осуществить реакцию жидкого и при комнатной температуре твердого веществ таким образом, что расплавляют твердое вещество и путем применения обогреваемого распылителя распыляют его вместе с жидким компонентом.

В зависимости от характера реакции, – экзотермической или эндотермической –, дозаторы, распылитель, реактор и сборник могут охлаждаться или обогреваться, реактор может снабжаться насадкой (кольцо Рашига, ткань из стекла или другого технического материала). Реакции, не перечисляя все, которые могут быть выполнены таким образом нижеследующие: сульфирование, хлорсульфирование, азотирование, этерификация, омыление, конденсация.

В случае второй большой группы гетерофазных реакций, протекающих на границе раздела жидкости-газа, распылительная техника применяется преимущественно потому, что жидкий компонент реакции (одинаково может быть раствор или расплав) подвергается диспергированию в

большинстве случаев с помощью газообразного компонента реакции. Если необходимо повысить степень дисперсности жидкого компонента или регулировать температуру реакции, то газообразный компонент можно использовать в разбавленном инертным газом виде.

В качестве газообразного компонента реакции могут применяться в первую очередь кислород, водород, хлор, этилен, окись углерода, фосген, двуокись серы и т.д., а в качестве жидкого компонента органические или неорганические соединения, спирты, эфиры, азотная кислота, серная кислота и т.д. При интенсификации гетерогенных химических реакций, проведенной в паровой фазе, в качестве насадки, можно применять катализатор, нанесенный на какой-либо пористый носитель или сам катализатор может быть пористым.

в.) Предварительный анализ химических реакций, выполненных пневматическим распылением

Исходной основой химических реакций, осуществляемых методом распыления, считаются реакции, проведенные в периодическом режиме в лабораторном масштабе. При использовании метода распыления для преобразования периодических химических процессов в непрерывные (для того, чтобы могли задаваться оптимальные условия реакции) необходимо проанализировать процесс производства в зависимости от нижеследующих глав-

ных параметров:

- 1.) Изменение размера распылительной щели
- 2.) Изменение давления распылительного пара или газа
- 3.) Изменение скорости потока дозируемой жидкости с целью регулировки размера капли
- 4.) Изменение объемной скорости
- 5.) Изменение температуры реакционного пространства и реакционных компонентов
- 6.) Изменение концентрации компонентов, участвующих в реакции
- 7.) Изменение молярного соотношения
- 8.) Изменение условий, времени пребывания и температуры вещества в подогревателях и в последующем реакторе
- 9.) Исследование факторов, вредно влияющих на производство

Кроме вышеприведенных необходимо решить проблему извлечения полезных продуктов из распылительного газа путем адсорбции, абсорбции, охлаждения, сжатия или другим методом конденсации (например, удавляющиеся газ и пар подводятся в циклон с целью отделения пыли или дыма). Необходимо определить целесообразные размеры и форму реакционного пространства и последующего реактора (трубка без обогрева, обогреваемая трубка,

обогреваемый-охлаждаемый пучок трубок, пространство, наполненное активным или инертным носителем, имеющим большую поверхность или применение какого-либо пленочного реактора, разработанного для этой цели). Также имеется возможность быстро замораживать реакцию.

3. ПРИМЕРЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ОСУЩЕСТВЛЯЕМЫХ РАСПЫЛЕНИЕМ

На кафедре Прикладной Химии Университета им. Йожеф Аттила на протяжении многих лет проводятся испытания, связанные с применением пневматических распылителей в физических и химических процессах. В ходе этих опытов с одной стороны усовершенствовалось распылительное оборудование, с другой стороны были осуществлены относительно новые физические и химические процессы. Процессы, разработанные на основе опытных результатов, в некоторых случаях были использованы в промышленных условиях.

В последующих разделах приводятся примеры процессов (физико-химических), осуществляемых при помощи "Лаборатории пневматического распыления" типа OL- 202 МЕТРИМПЭКС.

3.1.1. Жидкостная экстракция [1.3.1.]

(Ф. Молероды, Л. Месарош, Л. Рожа, Е. Хайду)

Жидкостная экстракция как химический процесс уже давно известна и широко применяется во многих отраслях химической промышленности (в нефтяной промышленности, в лекарственной промышленности, в промышленности косметических изделий и химикатов бытового обслуживания, в пищевой промышленности и т.д.).

Распределение одного (или больше) компонента между двумя несмешивающимися друг с другом жидкостями одинаково может служить для очистки первоначального раствора, т.е. для более совершенного удаления разделяемого компонента или для обогащения или извлечения какого-нибудь ценного вещества.

Скорость массопередачи между несмешивающимися или только частично смешивающимися растворителями в чрезвычайной мере зависит от величины поверхности соприкосновения. Увеличения поверхности раздела можно добиться путем диспергирования одной жидкости в другой.

Одновременное распыление раствора и растворителя или взаимное распыление создает весьма благоприятные условия для производства дисперсной системы жидкость-жидкость, что в отношении осуществления жидкостной экстракции является преимущественным. Короткая продолжительность распыления связана с тем преимуществом, что процесс может быть осуществлен и при температуре, отличающейся от комнатной (выше или ниже). Также очень легко выполняется экстракция веществ, чувствительных к окислению, в этом случае для диспергирования применяется инертный газ, например азот или углекислый газ.

Дисперсную систему жидкость-жидкость можно создать не только применением в качестве распылительного га-

за воздуха, инертного газа, а также и растворителя под большим давлением.

Распылительную головку, создающую дисперсную систему, можно вмонтировать в экстракционную колонку без насадки или в колонку наполненную насадкой, обеспечивающей большую поверхность соприкосновения, (в качестве насадки применяют стеклоткань). Исполнение экстракционной колонки с двойной стенкой обеспечивает наиболее выгодную с точки зрения экстракционного процесса установку температуры. Имеется возможность осуществить и многоступенчатую экстракцию, путем соединения нескольких экстракционных колонок. Такое многоступенчатое оборудование может работать и при прямоточном и при противоточном движении паров жидкостей.

Конструкционным материалом, созданного для опытов оборудования является стекло (рис.1.3.5.). В интересах достижения маленькой протяженности реакции во времени, аппарат имеет относительно малые размеры: внешний диаметр 120 мм, внутренний диаметр 95 мм, длина 1000 мм, представляет собой двустенную экстракционную колонку, снабженную насадкой-кольцом Рашига (до высоты 600 мм). К экстракционной колонке была присоединена разделительная колонка, соответствующая по размерам вышеуказанной колонке. Распылитель-

ная головка была выполнена из стекла (рис. I.1.4.).

Применимость данного метода поясняется нижеследующим примером:

В случае получения метилового эфира хлормуравьиной кислоты – с помощью традиционных химико-технологических методов, – применяют избыток спирта, в результате этого образующийся сырой продукт содержит прибл. 40 % непревращенного метилового спирта. Метанол раньше удаляли водной промывкой и так как метиловый эфир хлормуравьиной кислоты склонен к гидролизу потери при промывке составляли прибл. 10 – 15 %.

В случае применения распылительной техники в экстракционную колонку устройства, показанного на рис. 1.3.5., разбрызгивают 4000 г/час метилового эфира хлормуравьиной кислоты, содержащий 39,6 вес.% метилового спирта и 4000 г воды под давлением 0,2 атм. Распыленные вещества в течение 1,5 минут находятся в экстракционной колонке и в течение 30 минут в разделительной колонке. Выходящий из разделителя метиловый эфир хлормуравьиной кислоты содержал 0,5 вес.% метанола.

Если эфир подвергают повторной промывке, тогда получаемый метиловый эфир хлормуравьиной кислоты содержит 99,98 вес.% действующего вещества.

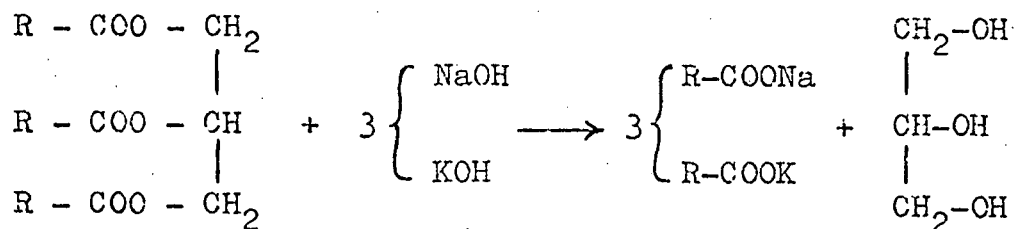
Потеря материала в случае двухступенчатой промывки:
3,7 вес.% метилового эфира хлормуравьиной кислоты.

3.2. Практическое применение пневматического распы- ления для химических процессов

3.2.1. Получение мыла

(Л. Месарош, М. Сабо, И. Киричи, Й. Халас)

Хозяйственное мыло представляет собой натриевую или калиевую соль жирных и олеиновых кислот. Исходными материалами производства мыла являются жиры и масла, подвергаемые омылению раствором гидроокиси натрия или калия при относительно высокой температуре (не-редко под давлением):



Вслед за процессом омыления к реакционной смеси до-бавляют поваренную соль, в результате этого мыло осаж-дается и получается ядровое мыло. Согласно уравнению реакции для омыления одного моля масла необходимо не менее 3 молей гидрата окиси натрия, однако добавле-ние немного большего количества щелочи приводит к ус-корению гидролиза.

Ход реакции

Для смыления рапсового масла применяют 5 н гидрат окиси натрия или калия. Давление распылительного воздуха изменяют в пределах 0,1 – 1 атм ступенями по 0,05 атм. При помощи термостата устанавливают на 30–100 °С температуру двух компонентов, находящихся в дозаторах и температуру реактора.

Объемное соотношение 5 н щелочи (NaOH или KOH), а рапсового масла целесообразно выбрать равным 2:1, так как в этом случае скорость гидролиза наибольшая. Следовательно скорости подачи 5 н щелочи и рапсового масла составляют соответственно 80 мл/ч и 40 мл/ч. Степень омыления эмульсии, полученной путем распыления, определяют анализом.

Два компонента подают в дозаторы, устанавливают необходимую для системы охлаждения температуру путем циркуляции воды соответствующей температуры, а при помощи блока питания устанавливают необходимое давление распылительного воздуха.

Самые оптимальные параметры можно определять путем соответствующего количества экспериментов. Указанный выше пример распыления дает возможность студентам определить оптимальные параметры заданного процесса.

Из эмульсий брали пробы по истечении различных промежутков времени и на основании содержания олеиновой

и жирной кислоты определяли степень омыления.

Определение содержания олеиновой кислоты:

5 г эмульсии экстрагируют 3 порциями бензина, по 10 мл. Бензиновые фракции собирают. Водяную фазу оставляют для определения жирной кислоты. Из экстракта путем перегонки удаляют бензин, а остаток представляет собой содержание олеиновой кислоты пробы.

Определение жирной кислоты:

Экстрагированную бензином водяную фазу (после добавления 50 мл горячей воды и нескольких капель индикатора метилоранжа) подкисляют 25 % соляной кислотой. Затем жирные кислоты экстрагируют 2 порциями эфира по 15 мл. Эфирный раствор высаливают 10 % раствором NaCl , затем высушивают Na_2SO_4 . Эфир перегоняют на водяной бане, а остаток представляет собой жирную кислоту пробы.

3.2.2. Сульфирование додецилбензола методом распыления

(Ш. Гильде А., Д. Шебел, Л. Месарош, Е. Хайду)

Поверхностно-активные вещества являются важными продуктами современной химической промышленности, они обладают исключительным преимуществом в качестве моющих средств. Самыми распространенными считаются натрие-

вые соли алкил-арил-сульфонатов. Известный член этой группы поверхностно-активных веществ - натриевая соль додецил-бензолсульфокислоты, являющаяся действующим веществом многочисленных моющих средств. Сульфирование додецилбензола проводили олеумом удельным весом 1,88 (суммарное содержание SO_3 : 84,9 %) путем одновременного распыления обоих компонентов. Полученная смесь сульфокислоты - серной кислоты - воды разделяется на две фазы при добавлении 20 % воды по отношению к дозированному олеуму, таким образом додецил-бензолсульфокислота отделяется от отработанной кислоты. Додецилбензолсульфокислоту нейтрализуют при постоянном перемешивании 36 % раствором NaOH (оба процесса сильно экзотермичны). Затем определяют содержание сухого остатка и активного моющего вещества полученного продукта.

Сульфирование осуществляют с помощью распылительного опытного оборудования. Принципиальная схема оборудования приведена на рис.Т.3.6.

Распылительная головка изготовлена из стекла и исполнена так, что пригодна для одновременного распыления двух несмешивающихся жидкостей (рис.Т.1.4.).

Вслед за установкой давления распылительного воздуха устанавливает скорости дозировки жидкостей.

Распыленные вещества входят в реакционную трубку — в нижней третьей части которой размещен пучок стеклянных трубок — где протекает реакция.

Додецилбензолсульфокислоту и отработанную кислоту собирают в сборнике, присоединенном к реакционной трубке. Конечный продукт получают после разделения путем образования натриевой соли додецилбензолсульфокислоты.

В ходе опытов были изменены давление распылительного воздуха и молярное соотношение додецилбензола: олеума.

а.) Опыты для определения оптимального давления распылительного газа

Распыление проводят при постоянном соотношении додецилбензола: олеума воздухом под разными давлениями.

После нейтрализации полученной сульфокислоты определяют содержание активного моющего средства продукта.

Ход определения содержания активного моющего вещества следующий:

Точно взвешенную пасту растворяют в 20 мл дистиллированной воды с температурой 60 °С, pH устанавливают на 5 с помощью 10 % HCl. К подкисленному таким об-

разом раствору добавляють 10,0 мл 10 % водного раствора п-толуїліна -HCl і екстрагують 20 мл ефіра. Ефірну фазу прибавляють к нейтралізованному 0,1 н NaOH, - в присутствії індикатора крезольового червоного, - метанолу і титрують 0,1 н раствором NaOH.

Результати вимірювань приведені в таблиці 1.3.1.

Таблиця 1.3.1.

Зміна вмісту активного мийного речовини кінцевого продукту в залежності від тиску розпилювального повітря:

Швидкість дозування олеума: $40 \text{ см}^3/\text{ч} \equiv 0,8 \text{ моль SO}_3/\text{ч}$;

Швидкість дозування додецилбензолу: $80 \text{ см}^3/\text{ч} \equiv 0,3 \text{ моль/ч}$;

$\text{SO}_3/\text{моль}/:$ додецилбензол /моль/ = 2,7 : 1.

Тиск розпилювального повітря атм	Вміст активного мийного речовини по відношенню к сухому залишку %
0,1	24,3
0,2	25,9
0,3	25,3
0,4	29,7
0,5	32,3
0,6	32,4
0,7	36,1
0,8	36,1
0,9	33,0
1,0	30,4

б.) Опыты с изменением соотношения олеума: додецил-бензола

В ходе этих опытов поддерживали на постоянном значении давление распылительного воздуха (на 0,7 атм, обеспечивающем оптимальный результат в предыдущей серии опытов) и при приблизительно одинаковой скорости дозировки додецилбензола, изменяли соотношение олеума: додецилбензола.

Результаты сведены в таблице Т.3.II.

Таблица Т.3.II.

Изменение содержания активного моющего вещества в конечном продукте при различных соотношениях олеума: додецилбензола (ДБ)

Скорость дозировки додецилбензола олеума		SO ₃ /моль/	Содержание акт. моющего вещества продукта
см ³ /ч	см ³ /ч	ДБ /моль/	
			%
84,5	54,5	4,4	43,0
87,0	63,0	4,9	46,0
87,0	74,0	5,8	52,1
84,5	84,5	6,8	68,5
87,0	108,0	8,4	74,3

Увеличение молярного соотношения, примененного к опытам олеума удельным весом 1,88, привело к повышению %-ого содержания активного моющего вещества. Из этого следует, что при сульфировании, повышением концентрации SO_3 можно увеличить количество продукта реакции, или сократить время реакции, необходимое для достижения одинакового выхода продукта.

1. Подвод жидкости
2. Подвод жидкости
3. Регулятор газа
4. Резервуар жидкости
5. Регулятор щели

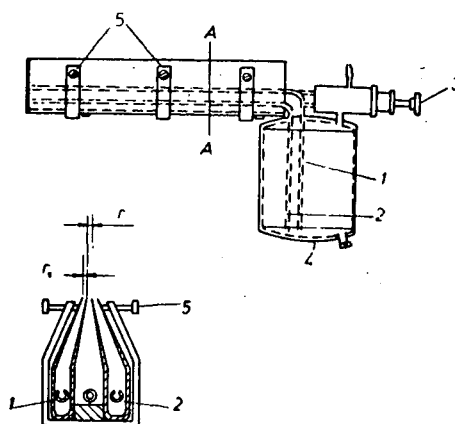


Рис. Т.1.1.1.

Щелевой распылитель с устанавливаемой шириной щели

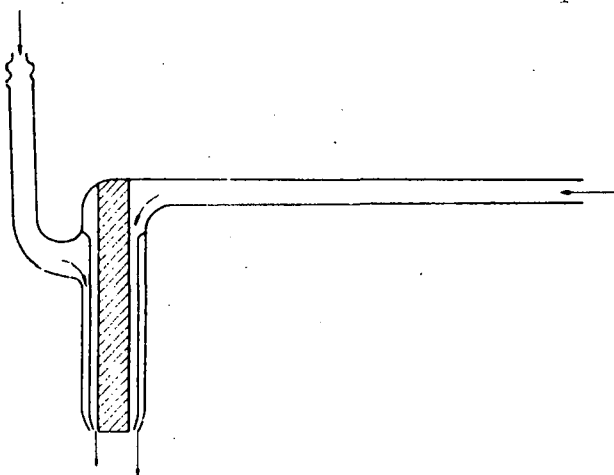


Рис. Т.1.1.2.

Стеклянный распылитель с круговой щелью

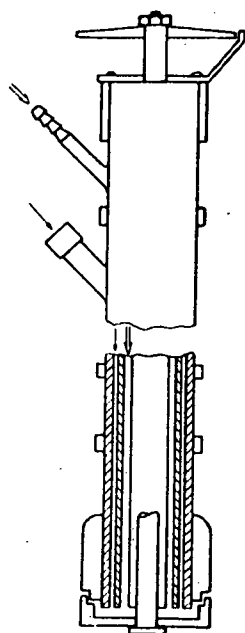


Рис. 1.1.3.
Металлический распылитель

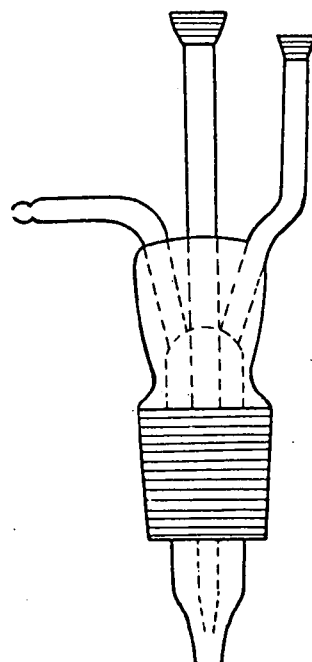


Рис. 1.1.4.

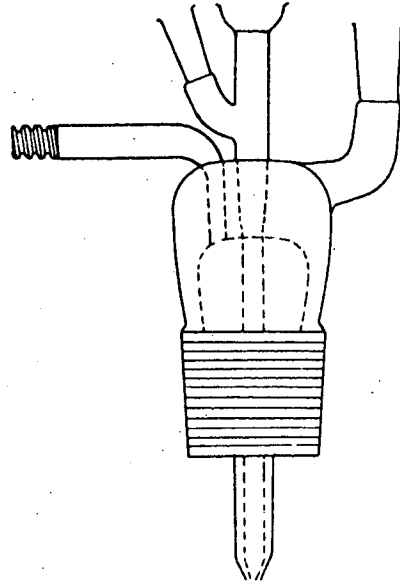


Рис. 1.1.5.

Распылитель для распыления
трех компонентов

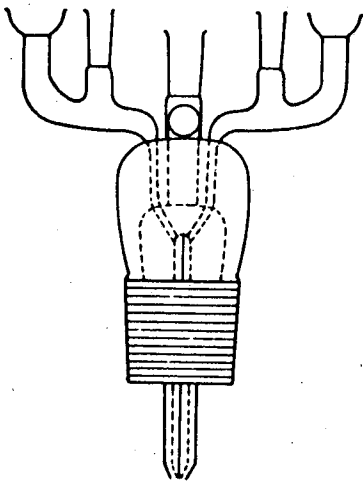


Рис. 1.1.6.

Распылитель с разделенными
пространствами жидкости

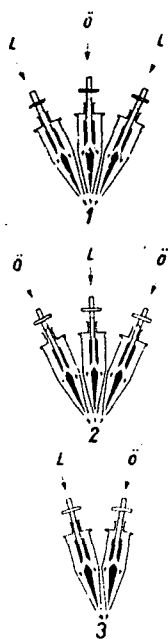


Рис.1.1.7.

Пример для распыления многих компонентов

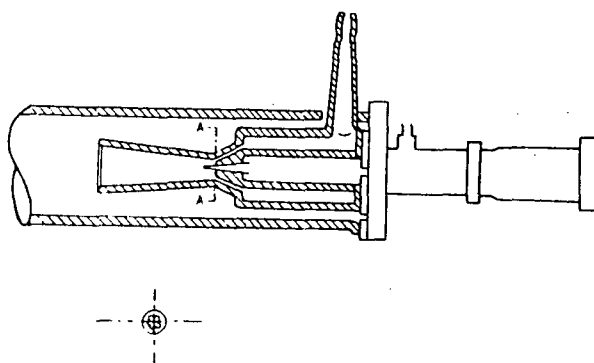


Рис.1.1.8.

Распылитель для распыления двух компонентов

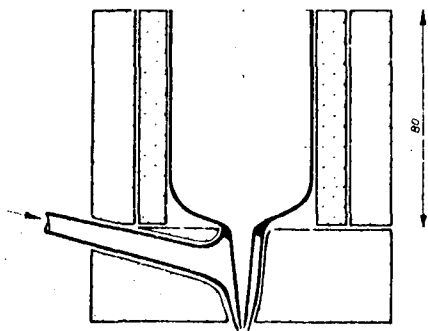


Рис. 1.1.9.
Обогреваемая распылительная
головка

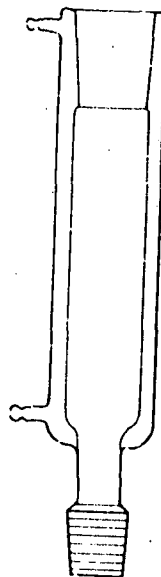


Рис. 1.1.10.
Трубка реактора

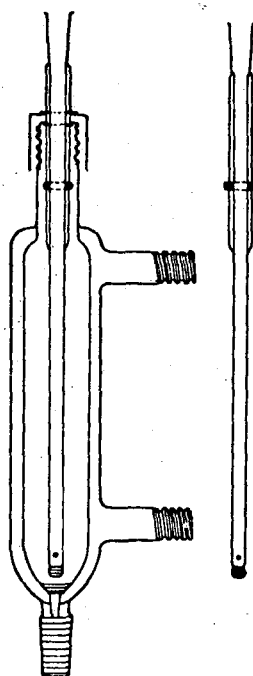
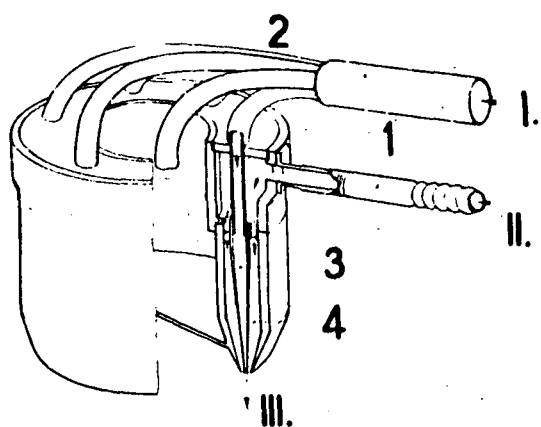


Рис. 1.1.11.

Стеклянный дозатор жидкости



- I. Газ
 II. Жидкость
 III. Пыль
1. Патрубок для ввода
 жидкости
 2. Подвод газа
 3. Газовое пространство
 4. Жидкостное пространство

Рис. 1.3.1.

Высокопроизводительный метал-
 лический распылитель с круг-
 лой щелью

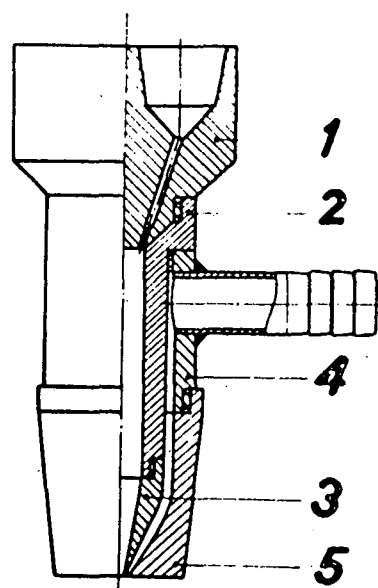


Рис. 1.3.2.

Металлический распылитель для
 распыления трех компонентов

1. Резервуар расплава
2. Регулятор распылительной щели
3. Подвод газа
4. Обогревательная рубашка
5. Термозлемент
6. Направляющая
7. Контрольное окошко
8. Люк
9. Штатив
10. Выхлусное отверстие

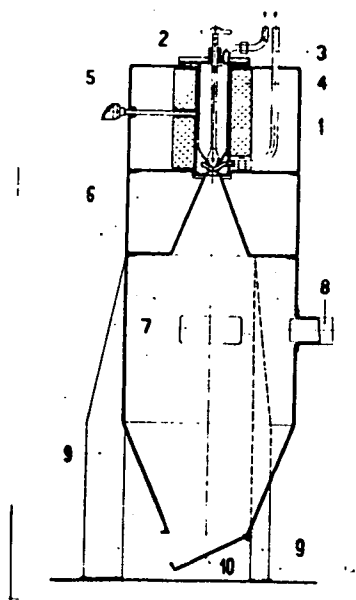


Рис. 1.3.3.

Аппарат для распыления металла

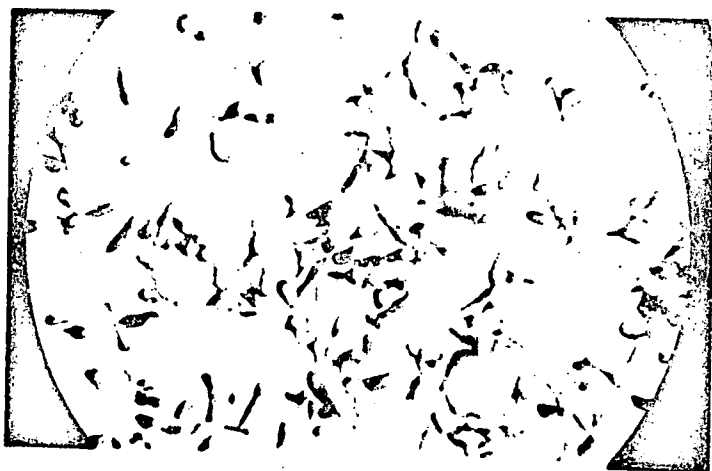


Рис. 1.3.4.

Электромикроскопический снимок свинцовой пыли, полученной
пневматическим распылением

1. Подвод воздуха
2. Ввод растворителя
3. Ввод экстрагируемого раствора
4. Распылительная головка
5. Экстракционная колонка (насадка-кольцо Рашига)
6. Отделитель жидкости
7. Отвод раствора
8. Отвод раствора
9. Каплеотделитель
10. Отвод воздуха

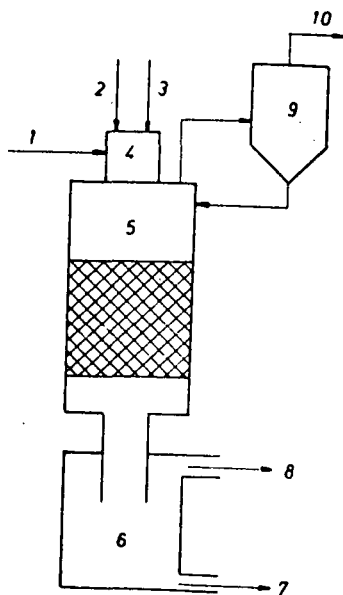


Рис. 1.3.5.

Принципиальная схема экстракционного аппарата

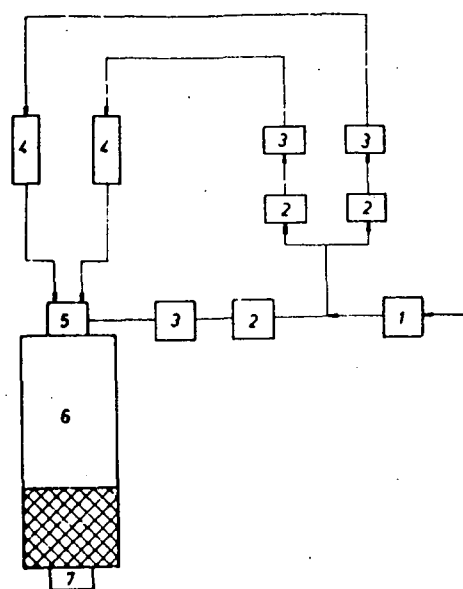


Рис. I.3.6.

Принципиальная схема аппарата для сульфирования

1. Сжатый воздух
2. Пневматический стабилизатор
3. Дифференциальный манометр
4. Дозатор жидкости
5. Распылительная головка
6. Реакционная трубка (насадка пучок стеклянных трубок)
7. Сборник

ЛИТЕРАТУРА

[1.1.1.]

ТУРБА, Й. — НЕМЕТ, Й.:

Теория распыления и его применение в химической промышленности.

Институт Усовершенствования инженеров.

Будапешт, 1962.

[1.2.1. а.) МЕСАРОШ, Л.:

Процесс и аппарат для интенсификации гетерофазных реакций органической химии.

МЕ-574. Венг.П. н. 153,189 (1963).

Заграничные патенты, изобретения:

Англия Англ. патент 1,115.041

ФРГ ФРГ патент Р 15 42.066.3

Патентообладатель: Северо-венгерский химический завод

б.) MÉSZÁROS L.:

Ein modernes Zerstaubungslaboratorium und dessen Einsatzmöglichkeiten.

Fette, Seifen, Anstrichmittel 72,860 /1970/

в.) MÉSZÁROS L.:

Über neue Zerstäubungsmethoden und deren Anwendungsmöglichkeiten.

Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1970.

г.) МЕСАРОШ, Л.:

Влияние специфического увеличения поверхности на непрерывные химические превращения.

Кафедра прикладной химии университета
им. Йозефа Аттилы, Сегед, 1970.

Комплектные каталитические лаборатории II.

д.) МЕСАРОШ, Л. – ВАРГА, К.:

Возможности интенсификации многофазных
химических процессов.

"Успехи химии", Изд. Академии, 1974 (в стадии издания)

[1.2.2.] РОЖА, Л., МЕСАРОШ, Л., МОДЕРОДЫ, Ф.:

Методика и оборудование для получения изоцианатов.

МЕ-1207. Заявление венгерского патента: 28 марта 1970 г. Патентообладатель: Северо-венгерский химический завод.

[1.2.3.] РОЖА, Л., МЕСАРОШ, Л., МОДЕРОДЫ, Ф.:

Методика и оборудование для получения органических карбонатов.

МЕ-1206. Венгерский патент 161.699.

Патентообладатель: Северо-венгерский химический завод.

[1.2.4.] ЛАНКО, Я., КОЧИШ, Ш., БАН, М., МЕСАРОШ, Л.,
МИНДСЕНТИ, Л.:

Процесс получения эфира фосфорной, фосфоновой
и тиофосфорной кислоты.

Венгерский патент 15 8369 (заявление 8 марта
1968 г.)

[1.3.1.] МОДЕРОДЫ, Ф., МЕСАРОШ, Л., РОЖА, Л.:

Метод и аппарат для жидкостной экстракции.

Венгерский патент 163 014.

Заявления заграничных патентов изобретения (1972):

Англия	заявление н.	51 017
Дания	"	5 508
Франция	"	72 40 674
ГДР	"	100 185
ФРГ	" р.	22 56 111
Италия	"	32 038
Швейцария	"	16 227
Швеция	"	14 471
СССР	"	1 855 796
США	"	306 059

Патентообладатель: Северо-венгерский химический завод.

II. ПЛЕНОЧНЫЕ РЕАКТОРЫ С РАЗВИТОЙ ПОВЕРХ- НОСТЬЮ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

1. ПЛЕНОЧНЫЕ РЕАКТОРЫ

Часто возникает необходимость проведения ряда физических и химических процессов в многофазной (гетерогенной) системе. Для этой цели пригодны аппараты, обеспечивающие хорошее соприкосновение между компонентами — большую поверхность контакта — и сокращающие до минимума диффузионное сопротивление, возникающее при массопередаче. Согласно одному из аналогичных процессов, соответствующему вышеописанным условиям, реакции проводятся в тонкой пленке. Для осуществления такого принципа служат различные пленочные реакторы, имеющиеся в нескольких модификациях.

1.1. Обзор пленочных реакторов

Первыми были созданы реакторы со стекающей пленкой. В этом случае образование жидкостной пленки происходит на внутренней поверхности вертикальной трубки. Передвижение пленки осуществляется без механического воздействия, под действием силы тяжести. Эти реакторы стали промышленно экономичными т.е. приобрели практическое применение тогда, когда благодаря механическому воздействию на жидкостные пленки было обеспечено турбулентное движение. Таким образом были созданы ротационные пленочные реакторы. При помощи последних возможно обеспечить более равномерную поверхность и толщину пленки, а также большую произ-

водительность. В таких аппаратах образование равномерной жидкостной пленки обеспечивается благодаря распределительному элементу, при этом жидкостная пленка выполняет вдоль образующей аппарата т.н. принужденную циркуляцию. Известны 3 типа ротационных пленочных реакторов: пленочный реактор с неподвижной лопастью, пленочный реактор с качающейся лопастью и пленочный реактор с распределительной лопастью на роликовых опорах. [II.1.1.] .

1.2. Пленочные реакторы с развитой поверхностью

В ходе исследования процессов химической технологии, осуществляемых на кафедре, были разработаны новые пленочные реакторы с развитой поверхностью. Эти новые реакторы представляют собой новые модификации пленочных реакторов журчащего и ротационного типа. В случае пленочных реакторов с развитой поверхностью образование пленки происходит не на ровной поверхности, а на пористом материале с большой удельной поверхностью. Преимуществом таких реакторов является чрезвычайно простая конструкция, размеры линейно увеличиваемы, вплоть до промышленного размера. Согласно внешнему оформлению реакторов с большой поверхностью различают нижеследующие типы: ниточный реактор, ленточный реактор и колоночный реактор.

1.2.1. Ниточный реактор

Основным типом пленочных реакторов с большой поверхностью является ниточный реактор. Если скрутить две стеклянных нити и по двум ветвям спустить компоненты реакции, то в точке соединения нитей, может происходить химическая реакция.

На основе микроскопических исследований было установлено, что на нити возникает ламинарное движение [II.1.2] . Это объясняется тем, что вследствие скрутки, 100 - 150 элементарных нитей перекрывают друг друга, таким образом мобильная фаза не может проникнуть во внутрь каждой нити. Следовательно "внутренним" потоком, происходящим по более длинному пути можно пренебречь по сравнению с "наружным" поверхностным потоком. "Втеkanie", наблюдаемое в случае жидкости с низкой вязкостью и нити рыхлой структуры полностью соответствует опытам Брайера [II.1.3.] и Бресслера [II.1.4.] .

Однако микроскопическое исследование не может дать полной картины об условиях потока пленки, образующейся на стеклянной нити, этому может способствовать исследование времени пребывания и распределения жидкости на нити при различных скоростях потока и при различных степенях смачивания.

Ниточный реактор (рис.II.1.1.) представляет собой одномерный, непрерывный пленочный реактор жур-

чащего типа. [II.1.5.], [II.1.6.] .

В случае ниточного реактора сама нить играет перво-степенную роль, поэтому в интересах воспроизводимости реакций нижеследующие свойства целесообразно поддерживать на постоянном уровне:

- а.) химический состав нити, т.к. от этого зависит смачивание и в связи с этим все характеристики потока,
- б.) физические и геометрические свойства нити /прочность, степень скрутки, длина, толщина, шероховатость поверхности,/, являющиеся важными с точки зрения постоянства времени пребывания, диффузионного сечения и перемешивания.

Материал нити подбирается во всех случаях в соответствии с характером данной химической реакции. Материалом нити может являться: стекло, текстиль, импрегнированная стеклянная нить, кварц, керамика, металл, и т.д.

Реактор изображенный на рис. II.1.1. состоит из двух закрученных У - образно нитей /3/, размещенных вдоль оси двустенной стеклянной трубки /4/, соответствующего внутреннего диаметра и соответствующей длины.

Для натяжения нити служит стеклянное кольцо. Компоненты реакции поступают на нить через дозаторы, имеющие капиллярные концы /1/. Продукт реакции собирается в сборнике, снабженном спускным краном.

Отбор пробы продуктов реакции осуществляется при помощи капилляра. Для отвода газов из реакционного пространства служит трубка /2/.

С целью количественного исследования реакций была разработана микробюретка, дающая возможность непрерывной и равномерной дозировки. Над жидкостью, находящейся в бюретке можно создать избыточное давление воздуха или инертного газа равное 0,1 – 2 атм (при помощи предварительно установленного редуктора).

Нижний конец микробюретки, дозирующей на У – образную нить заканчивается капилляром. Таким образом обеспечена дозировка $1 - 4 \text{ см}^3$ жидкости в час. Необходимая скорость реакции устанавливается с хорошей воспроизводимостью путем изменения, в отдельности или одновременно, давления, длины капилляра и поперечного сечения. Изменение гидростатического давления не влияет заметно на равномерную дозировку.

В том случае когда необходимо исследовать реакцию по полной длине нити применяют реактор, снабженный капиллярами для отбора проб, изображенный на рис. II.1.2.

Компоненты реакции поступают на нить /2/ через дозаторы /1/. Отбор проб осуществляется при помощи капилляров /3/, соприкасающихся с нитью в точках, находящихся на различных высотах нити. Отвод газов, освобождающихся в ходе реакции осуществляется через трубку /4/.

Ниточный реактор пригоден для выполнения реакций между жидкостью и газом, а также между двумя жидкостями. Производительность реактора 0,5 – 4 г/час.

На рис. II.1.3. приводится реактор применяемый для осуществления реакции между жидкостью и газом, в котором жидкофазный компонент реакции спускают в среде газовой фазы.

1.2.2. Ленточный реактор

Ниточный реактор можно преобразовать в т.н. ленточный реактор [II.1.7.] путем объединения нескольких нитей, полученный таким образом реактор обладает всеми характеристиками ниточного реактора.

Главной составляющей частью реактора (рис. II.1.4.) является лента с большой поверхностью /6/, подвешенная вдоль оси двустенной стеклянной трубки, определенного диаметра и длины /5/. Конструкционный материал ленты может подбираться в соответствии с требованиями, материалом ленты может являться стекло, хлопок, кварц, керамика, стеклянное волокно, спрессованное между стеклянными пластиками. Путем крепления ленты в стеклянную рамку /4/ имеется возможность подвесить ее при помощи стеклянного крюка /2/. К верхней части реактора присоединяются дозаторы /1/, а к нижней части колба для сборки /8/. Для отвода газов, возможно, освобождающихся в ходе реакции, служит штуцер /7/.

размещенный сбоку, этот же штуцер может служить для ввода газового компонента в противоток.

Нанесение компонентов, подаваемых при помощи дозаторов на ленту определяется свойствами веществ, участвующих в данной реакции. Таким образом компоненты реакции могут натекают на ленту через отдельные стеклянные штуцеры /3/ или в другом случае распыляются на ленту. В случае материалов с большой упругостью паров целесообразно применять метод натекания с целью избежания потери распыления.

Если теплообмен наружной рубашки реактора не является достаточным, ленту размещают на двустенной стеклянной трубке, находящейся в реакторе (рис.II.1.5.).

При увеличении ширины ленты пропорционально повышается количество получаемого вещества. Однако в продольном направлении линейный расчет естественно не может применяться. Зная время пребывания материала необходимого для осуществления реакции можно легко рассчитать или эмпирически определить оптимальную длину ленты.

Путем увеличения ширины ленты получается т.н. занавесочный реактор, или при размещении отдельных элементов параллельно друг с другом получается реактор состоящий из систем занавесок (рис.II.1.6.). В случае

экзотермической реакции отвод тепла осуществляют задувкой газа с боку /3/, при этом газ протекает снизу вверх. Движение потока газа, производится с помощью вентиляторов /4/. Компоненты реакции наиболее целесообразно дозировать путем распыления в верхнюю часть занавесок.

1.2.3. Колоночный реактор со смешиваемой насадкой

Колонки с разными насадками широко применяются в промышленности для осуществления пленочных процессов [II.1.8.]. В случае таких колонок с фазой, имеющей большую плотность равномерно орошают насадку, изготовленную из инертного материала большой поверхности. Во время распределения фазы происходит соприкосновение с другой фазой в прямо - или противотоке, осуществляя этим массопередачу между двумя фазами [II.1.9.].

Изображенный на рис.II.1.7. колоночный реактор со смешиваемой насадкой является "трехразмерным" членом семейства пленочных реакторов [II.1.10.], [II.1.11.]. На поверхности насадки происходит аналогичный процесс диспергирования, как на стеклоткани в случае ленточного реактора. Реактор состоит из колбообразной части /4/ и из колонки определенного внутреннего диаметра и определенной длины. Верхнее реакционное пространство, снабженное мешалками наполняют до 1/3 части

насадкой (напр. песком) /6/, обеспечивающей совместно с мешалкой соответствующее диспаргирование смеси. Вследствие интенсивного диспергирования вступают в реакцию компоненты, подаваемые через дозаторы /2/, таким образом начинается преобразование, а по прохождении смеси через наполненную колонку реакция завершается. Реактор является двустенным для того, чтобы в случае необходимости, было возможно охлаждение или нагревание системы. Продукт реакции собирается в колбе, снабженной спускным краном /1/. Последний тип реакторов является в некоторой степени промежуточным между пленочным реактором журчащего типа и ротационным пленочным реактором. В случае данного реактора параметрами, влияющими на ход реакций, являются, главным образом, число оборотов мешалки, длина колонки, количество применяемой насадки и размер ее частиц, (влияющий главным образом на скорость движения реакционной смеси по колонке) и перепад давления по колонке. Реактор применяется, главным образом, в лабораторном масштабе, однако в случае увеличения размеров необходимо вмонтировать в колонку охлаждающий змеевик. При увеличении диаметра реактора появляются те же самые ограничения, что и в случае насадочного трубчатого реактора.

В случае сильно экзотермических реакций, протекающих с большой скоростью, можно ускорить движение вещества

по колонке путем увеличения размера частиц (в определенных пределах) применяемой насадки. Однако во многих случаях более целесообразно применять снизу подсос /9/ (рис. II.1.7.) или сверху давление.

В случае медленно протекающих реакций в интересах желаемого преобразования необходимо увеличивать время пребывания вещества в колонке. Это достигается путем уменьшения размеров частиц, применяемой насадки или путем циркуляции вещества.

Необходимую скорость потока можно обеспечивать с помощью гидростатического или пневматического давления и центробежным путем.

При соответствующем движении насадки (вибрация, перемешивание) колоночного реактора по всей длине реактора достигается более интенсивное перемешивание реакционной смеси.

1.3. Возможности применения пленочных реакторов

Пленочные реакторы, благодаря выгодным характеристикам, широко могут применяться для осуществления физических и химических процессов.

Пленочные реакторы успешно применимы в пищевой и микрофармацевтической промышленности [II.1.1.], особенно,

для проведения процессов выпаривания.

В пленочном реакторе можно проводить нижеследующие типы химических реакций в непрерывном режиме:

- а.) реакция между двумя или больше жидкостями, которые частично смешиваются или не смешиваются друг с другом,
- б.) осуществление реакции в прямом или противотоке между жидкостью и газами или парами;
- в.) реакция между твердым веществом, присутствующим в виде суспензии и жидкостью или газами;
- г.) выполнение непосредственно друг за другом двух или больше весьма быстро протекающих реакций в одном аппарате. Так как возможен и такой случай, когда промежуточный продукт реакции может использоваться непосредственно без дальнейшей очистки, то таким образом можно сократить потери изоляции или частичного разложения. В аналогичных случаях многоступенчатых реакций, применение пленочных реакторов является выгодным независимо от гетерогенности системы.

Подача компонентов на пленку осуществляется путем на-
теkania или при помощи соответствующего распылителя.

2. ОПЫТЫ, ОСУЩЕСТВЛЕННЫЕ ПРИ ПОМОЩИ ПЛЕНОЧНЫХ РЕАКТОРОВ С БОЛЬШОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

2.1. Азотирование хлорбензола в ниточном реакторе

(Сабо М., Месарош Л.)

При азотировании хлорбензола были исследованы параметры влияющие на процесс азотирования и выход продукта, а именно: влияние изменения скорости дозировки, молярного соотношения HNO_3 хлорбензола, температуры, а также количество орто- и пара-изомеров в нитро-хлорбензоле. Согласно литературным данным условия реакции оказывают влияние на соотношение изомеров в образующемся нитро-хлорбензоле [II.2.1.]. Состав кислотных смесей [II.2.2., II.2.3., II.2.4.], служащих для азотирования ароматических соединений, обычно зависит от реакционной способности, азотируемого соединения, выявленной в ходе реакции азотирования (в ходе наших опытов была применена смесь HNO_3 с удельным весом 1,54 и конц. H_2SO_4 в соотношении 1 : 1,2).

Реакция азотирования была осуществлена на стеклянной нити в реакторе, изображенном на рис. II.1.1., при трех разных температурах (25 °C, 40 °C, 60 °C), при различных скоростях дозировки и при двух соотношениях HNO_3 /хлорбензола/ 1,3 : 1 и 2,5 : 1.

Дозировка была выполнена при помощи микробюретки, дозирующей компоненты реакции непосредственно на нити.

Нити У - образно скручиваются и вытягиваются в двустенной реакционной трубке. Каждая нить содержит по 100 - 150 элементарных волокон, диаметры отдельных волокон составляют 20 - 30 мкм. Длина нити составляла 44 см. Продукт реакции был собран в сборнике, содержащем лед, затем после удаления кислоты можно было получить смесь орто- и пара-нитрохлорбензола. Результаты приведены в таблицах II.2.I. и II.2.II.

Количество изомеров было определено методом инфракрасной спектроскопии [II.2.5.], /табл.II.2.II./.

Опыты однозначно показывают, что время азотирования и выработка продукта прямо пропорциональны. Повышение скорости дозировки приводит к уменьшению выхода.

При повышении температуры увеличивается %-ная выработка азотированного продукта. Соотношение количеств изолированных орто- и пара-нитро-хлорбензола, изменяется в незначительной степени, не превышает процент ошибки изолирования, практически является постоянным.

Таблица II.2.I.

Выход продукта при молярном соотношении: $1,3 \text{ HNO}_3$ /хлорбензола при различных скоростях дозировки и температурах реакции.

Температура реакции ($^{\circ}\text{C}$)	Скорость дозировки хлорбензола ($\text{см}^3/\text{час}$)	Скорость дозировки нитрующей смеси ($\text{см}^3/\text{час}$)	Выход нитрохлорбензола (%)
25	2,0	2,4	40,7
	1,7	2,0	41,9
	1,5	1,8	43,1
	1,3	1,6	43,4
	1,2	1,2	44,1
40	2,0	2,4	48,5
	1,7	2,0	49,7
	1,2	1,4	50,7
60	2,0	2,4	55,0
	1,5	1,8	56,4
	1,2	1,4	57,1

Таблица II.2.II.

Выход продукта при молярном соотношении: $2,5 \text{ HNO}_3/\text{хлор-бензола}$ при различных скоростях дозирования и температурах реакции.

Темпера- тура__ реакции (°C)	Скорость дозировки хлорбензола (см ³ /час)	Скорость дозировки нитрующей кислоты (см ³ /час)	Выход нитро- хлор- бензола (%)	Содержание орто- нитро- хлор- бензола пара- нитро- хлор- бензола в продукте (%)	
25	2,0	4,4	51,3	20,6	75,5
	1,3	2,9	55,8	21,5	74,6
	1,2	2,6	58,1	-	-
40	2,0	4,4	60,1	21,6	74,5
	1,7	3,8	62,3	22,1	75,0
	1,5	3,3	64,8	-	-
60	1,7	3,8	75,2	21,5	75,2
	1,5	3,3	76,2	22,1	74,0
	1,2	2,6	81,6	-	-

2.2. Азотирование бензола и толуола в ленточном реакторе

(Сабо М., Месарош Л.)

Реакции азотирования, осуществленные в непрерывном режиме как в пленочных реакторах со стекающей пленкой, так и в реакторах ротационного типа одинаково изучены [II.1.1.], [II.2.6.].

Влияние изменения скорости дозировки и длины ленты на выход продукта было изучено в ходе данной испытательной работы на примере азотирования бензола и толуола.

В экспериментальной работе применяли реактор, изображенный на рис. II.1.4. Ширина стеклоткани 4,5 см, в каждом квадратном сантиметре содержит 6 продольных и 8 поперечных нитей.

Нитрованный продукт, накопленный в сборнике нейтрализовали, затем подвергали сушке. При нитровании бензола, полученный сырой продукт сначала освобождали, путем дистилляции, от непереработавшегося бензола, затем при температуре 210°C отделяли нитробензол от динитробензола.

В случае толуола непереработавшийся толуол отделяют от нитротолуола путем дистилляции.

Расчеты выхода продукта проводили во всех случаях в пересчете на азотируемое вещество. Для подбора соот-

ношения бензола и нитрующей кислоты или толуола и нитрующей кислоты опирались на пропорции, использованные в случае периодического метода [II.2.7.] .

Зависимость между количеством образующегося продукта и длиной ленты в ходе нитрования бензола или толуола приведена в таблицах II.2.III. и II.2.IV.

Таблица II.2.III.

Изменение выхода нитробензола с изменением длины ленты при скорости дозировки бензола $57,5 \text{ см}^3/\text{час}$

Соотно- шение HNO_3 / бензола	Скорость дозировки бензола ($\text{см}^3/\text{ч}$)	Скорость дозировки нитрующей кислоты ($\text{см}^3/\text{ч}$)	Длина ленты (см)	Выход нит- робензола %	Содержание динитробен- зола в про- дукте реак- ции %
1,2	57,5	120	50	29,8	1,2
			70	36,0	1,7
			80	46,6	2,5
			90	64,7	2,5
			100	77,6	2,7
			120	78,0	2,8

65 %-ная HNO_3 : конц. H_2SO_4

Объемное соотношение 11 : 13

Весовое соотношение 2 : 3

Таблица II.2. IV.

Изменение выхода нитротолуола с изменением длины ленты при скорости дозирования толуола $58 \text{ см}^3/\text{час}$.

Соотношение кол-ва HNO_3 и толуола	Скорость дозирования толуола $\text{см}^3/\text{ч}$	Скорость дозирования нитрующей кислоты $\text{см}^3/\text{ч}$	Длина ленты см	Выход нитротолуола %
0,9	58	75,5	40	31,6
			60	33,3
			80	48,1
			100	75,2
			120	76,2

65 %-ная HNO_3 : конц. H_2SO_4

Объемное соотношение 11 : 13

Весовое соотношение 2 : 3

По таблицам II.2. III. и II. 2. IV. видно, что степень превращения не меняется, начиная с длины ленты в 100 см. Содержание динитробензола меняется в пределах 1,2 - 2,8 %, что значительно ниже, чем в случае периодического процесса /7,2%/.

По литературным данным [II.2.8., II.2.9.] известно, что скорость азотирования толуола в гомогенной фазе во много раз больше скорости азотирования бензола. Однако, в случае азотирования в гетерогенной фазе, в пленочном реакторе со стекающей пленкой, не наблюдается такой разницы, так как в этом случае скорость азотирования определяется, по всей вероятности, — скоростью массопередачи нитрующего агента.

В другой серии опытов было исследовано влияние изменения скорости дозировки на выход продукта при длине ленты равной 100 см.

Результаты измерений приводятся в таблице II.2.V.

Пропорционально изменению скорости дозировки бензола изменялась и скорость дозировки нитрующей кислоты, для сохранения количественного соотношения $\text{HNO}_3/\text{бензола}$ при постоянном значении.

Таблица II.2.V.

Зависимость выхода нитробензола от изменения скорости дозировки при длине ленты 100 см.

Количественное соотношение HNO_3 /бензола	Скорость дозировки $\text{см}^3/\text{ч}$		Выход нитробензола %
	Бензол	Нитрующая смесь	
1,2	50	101,5	85,1
	60	125,0	74,9
	70	146,0	64,2
	80	186,0	50,5
	120	249,0	40,8
	140	292,0	37,1

Видно, что при повышении скорости дозировки бензола – в данном интервале 50 – 140 $\text{см}^3/\text{ч}$ – уменьшается выход продукта. Это объясняется тем, что при заданной поверхности ленты увеличение скорости дозировки вызывает образование более толстой пленки и скорости продвижения. Таким образом степень перемешивания и время пребывания вещества на ленте уменьшаются, следовательно, уменьшается степень превращения.

Суммируя данные опыты можно установить, что ленточный реактор успешно может применяться для осуществ-

ления реакций азотирования, а в интересах максимального превращения необходимо лишь отыскать оптимальную длину ленты и скорость дозировки.

Результаты, полученные в ходе процессов азотирования пригодны для того, чтобы в дальнейшем идентичные химические реакции относительно легко и быстро можно было осуществить при помощи данных аппаратов.

2.3. Процессы азотирования в колоночном реакторе со смешиваемой насадкой

(Месарош Л., Сабо М., Хорват Г.)

Для выполнения опытов применяли реактор, изображенный на рис. II.1.7. В качестве примера брали, как и в случае ленточного реактора, процесс азотирования.

На примере азотирования бензола исследовали параметры, влияющие на преобразование; такими являются количество насадки и скорость дозировки.

Подбор соотношения компонентов и обработка продукта были осуществлены аналогично процессам, проведенным при помощи ленточного реактора.

Применяемая мешалка была изготовлена из стекла, в виде двухлопастной пропеллерной мешалки с диаметром в 2,6 см. Температура верхней части с перемешиваемой насадкой была установлена на 40°C при помощи воды с температурой 25°C , циркулируемой в системе охлажде-

ния реактора.

Сначала была исследована степень воздействия присутствующего в перемешиваемой части реактора песка на процесс превращения. Для этой цели использовали морской песок с диаметром частиц 0,1 мм. В первом случае песок вносили только в колонку, а во втором случае вносили до 1/3 части подвергаемого перемешиванию пространства. Число оборотов мешалки: 1000 об/мин. Скорость дозировки бензола составляла $57,3 \text{ см}^3/\text{ч}$, а скорость дозировки нитрующей смеси $120 \text{ см}^3/\text{ч}$. (Состав нитрующей кислоты — 65 % HNO_3 : конц. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 11 : 13$ объемных процентов).

Содержание нитробензола продукта повысилось с 39,1 % до 80,4 % в том случае когда песок был насыпан до 1/3 части перемешиваемого пространства.

Также было исследовано влияние изменения скорости дозировки на процесс преобразования. Скорость дозировки бензола изменяли в интервале 45 — $80 \text{ см}^3/\text{ч}$, и естественно, пропорционально увеличивали и скорость дозировки нитрующей смеси. Для того, чтобы в перемешиваемой части реактора соотношение песка и жидкой фазы, несмотря на повышение скорости дозировки было постоянным, в нижней части колонки при помощи водоструйного насоса осуществляли вакуум. Таким образом с повышением скорости дозировки, сократили время

пребывания вещества в реакторе. Число оборотов мешалки: 1000 об/мин.

Результаты измерений приведены в таблице II.2.VI.

Таблица II.2.VI.

Изменение содержания нитробензола в продукте с изменением скорости дозировки

Температура азотирования °C	Скорость дозировки		Содержание нитробензола в продукте %
	бензола см ³ /ч	нитрующей смеси см ³ /ч	
40	32,7	54,5	92,0
40	45,0	86,0	90,8
40	57,5	120,0	80,4
40	68,0	145,0	80,4
40	80,0	165,0	79,0

По таблице видно, что при повышении скорости дозировки уменьшается содержание нитробензола в продукте.

II. ЛИТЕРАТУРА

- [II.1.1.] УЙХИДИ, А., БАЕОШ, Б.:
Пленочные реакторы, пленочные выпарительные аппараты.
Издательство Технической Литературы, Будапешт, 1967.
- [II.1.2.] МЕСАРОШ, И.:
Исследования на ниточном реакторе и ниточные хроматографы.
Докторская диссертация, Сегед, 1968.
- [II.1.3.] BRAUER, H.: VDI. Forsch. Heft. 22, 457 /1965/
- II.1.4. BRESSLER, R.:
Forschungsberichte des Landes
Nordbeimwestfalen No. 770 /1960/
- [II.1.5.] МЕСАРОШ, Л., Ш.А. ГИЛЬДЕ :
Fette Seifen, Anstrichmittel 71, 559 /1969/
- [II.1.6.] МЕСАРОШ, Л., МЕСАРОШ, И.:
Fette Seifen, Anstrichmittel 70, 940 /1968/
- [II.1.7.] МЕСАРОШ, Л.:
Химические реакторы.
Венг. патент 150.551 (3 февраля 1961.г.)
- [II.1.8.] ПЕРРИ, Й.Х.:
Справочник инженеров - химиков.
Издательство Технической Литературы, Будапешт, 1969.

- [II.1.9] ФЕЙЕШ, П.:
Физико-химические основы процессов химической
технологии
(Практикум) Сегед, 1972.
- [II.1.10.] МЕСАРОШ, Л.:
Fette Seifen, Anstrichmittel 72, 870 /1970/
- [II.1.11.] МЕСАРОШ, Л., Ш.А. ГИЛЬДЕ :
Des résecteurs á colonne remplis de sable.
Доклад. XXXVII. Congres International de Chimie
Industrielle,
Madrid, 4-11 novembre 1967.
- [II.2.1.] BIEBER, H. - SCHURING, F.:
Ind. Eng. Chem. 49, 832 /1957/
- [II.2.2.] ГЕРЕЧ, А.:
Введение в химическую технологию,
Учебно-педагогическое, Издательство,
Будапешт, 1968, стр. 284-285.
- [II.2.3.] OTHMER, D.F. - JAKOBS, I.I. - LEVY, I.F.:
Ind. Eng. Chem. 34, 280 /1942/
- [II.2.4.] ФОДОР, Г.:
Органическая химия, т.1.,
Учебно-педагогическое, Издательство,
Будапешт, 1960. стр. 312.
- [II.2.5.] ХОЛЛИ, Ш., ШОХАР, П.:
Инфракрасная спектроскопия,
Издательство Технической Литературы,
Будапешт, 1968.

- [II.2.6.] DAHMON, E.A.M.:
Chem. Weekblad 38, 275 /1941/
- [II.2.7.] БОГНАР, Р.:
Практикум по органической химии.
Учебно-педагогическое, Издательство,
Будапешт, 1952. стр. 119-124.
- [II.2.8.] BRENNECKE, H.M. - KOBE, K.A.:
Ind. Eng. Chem. 48, 1298 /1956/
- [II.2.9.] INGOLD, C.K. - LAPWORT, A. - ROTHSTEIN, E. - WARD, D.:
I. Chem. Soc. 1931, /1959/

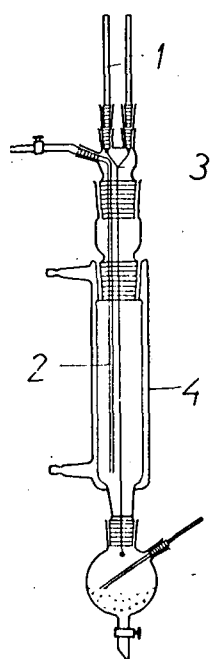


Рис. II.1.1.

Ниточный реактор

1. дозатор жидкости
2. газоотводная трубка
3. нить
4. двустенная трубка реактора

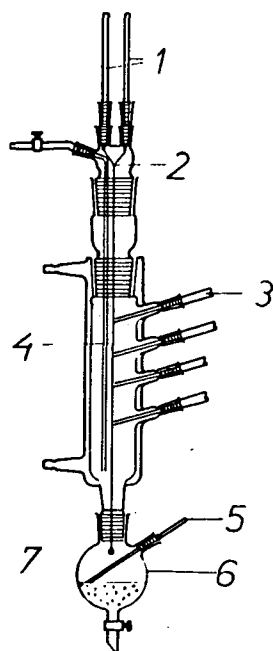


Рис. II.1.2.

Ниточный реактор с капилляром для отбора пробы

1. дозатор жидкости
2. нить
3. капилляр для отбора пробы
4. газоотводная трубка
5. капилляр для отбора пробы
6. сборник

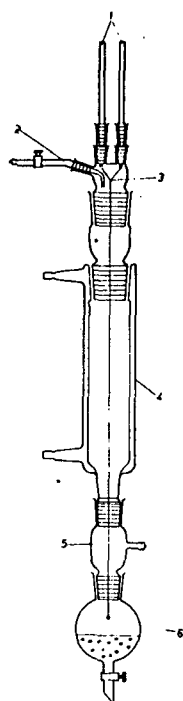


Рис. II.1.3.

Ниточный реактор для осуществления жидких и
газофазных реакций

1. дозатор жидкости
2. газоотводная трубка
3. нить
4. трубка реактора
5. газоподводная трубка
6. сборник

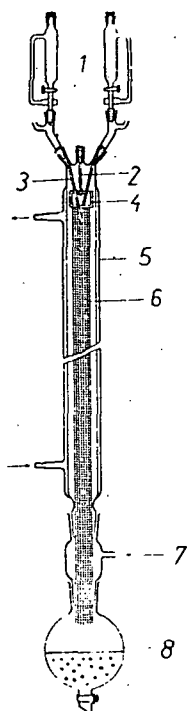


Рис. II.1.4.

Ленточный реактор

1. дозатор жидкости
2. лента (подвешиваемая)
3. подвод жидкости
4. стеклянная рамка
5. двустенная трубка реактора
6. лента
7. газоотводная трубка
8. сборник

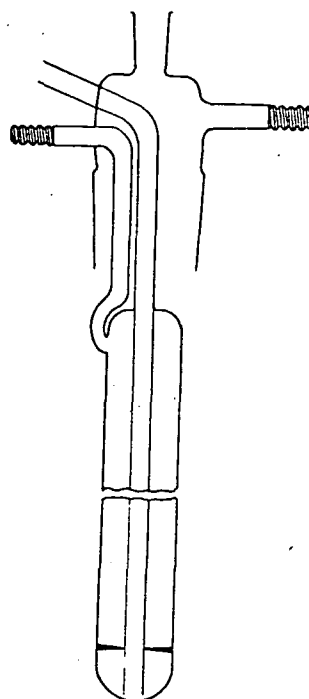


Рис. II.1.5.

Двустенная вставка для
ленточного реактора

- 1. занавеска
- 2. стенка реактора
- 3. распределитель газа
- 4. ввод газа

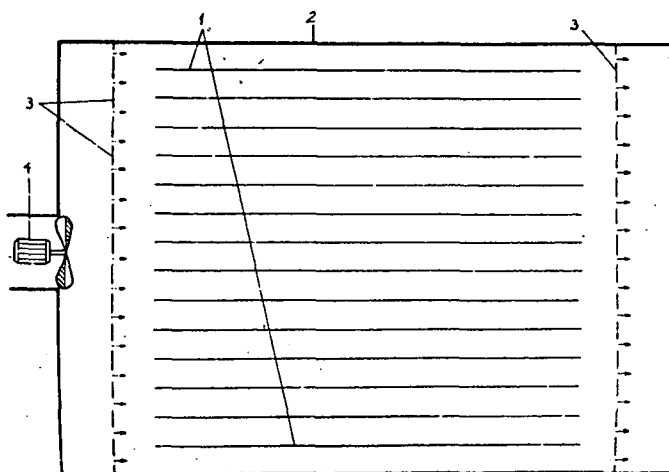
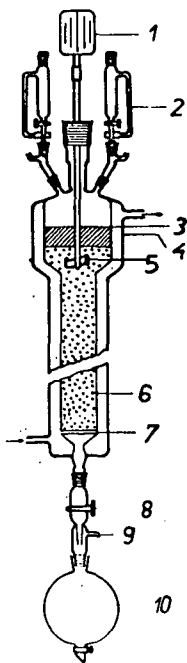


Рис. II.1.6.

Реактор системы занавесок



- 1. мотор мешалки
- 2. дозатор жидкости
- 3. отвод теплообменной среды
- 4. перемешиваемое пространство
- 5. головка мешалки
- 6. насадка реактора
- 7. пористая вставка
- 8. кран
- 9. воздушной кран
- 10. сборник

Рис. II.1.7.

Реактор со смешиваемой
насадкой